cc BY NC ND

Matriz de Densidade e sua Aplicação em Ressonância Magnética Nuclear

Bathista, A. L. B. S.

Instituto de Física de São Carlo – USP, Av. Trabalhador São Carlense 400, São Carlos – SP CEP 13560-970, Caixa Postal 369.

Neste trabalho podemos ver as propriedades da matriz de densidade e a sua utilidade prática na descrição de experimentos de RMN

1 Introdução 3

2 Identificação de Estados. 3

2.1 Estado Puro. 3

3 Operador de Densidade 4

4 Matriz de Densidade 6

5 Matriz de Densidade Truncada 9

6 Expansão da Matriz de Densidade 10

7 Matriz de densidade e a RMN 11

8 Aplicação da Matriz de densidade em RMN 13

8.1 Pulso 90^{o}_{-x} 13

8.2 Seqüência Spin-Echo 17

8.3 Echo Sólido 19

11 Tratamento de Distortionless Enhanced Polarization Transfer – DEPT. 24

13 INADEQUATE-2D: Coerência de duplo quantum. 28

14 Polarização Cruzada e o Conceito de Temperatura de Spin 30

1 Introdução

Hoje, com as sofisticadas seqüências de pulsos da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é necessário que se saiba em detalhes como um sistema de spin evolui no tempo. O que requer uma ferramenta adicional. A teoria da Matriz de Densidade e Operador de Densidade é bem comportada para o tratamento de muitas situações em RMN, é largamente utilizada nesta área, particularmente na descrição de efeitos dos pulsos de r.f. sobre sistema de spin, além de descrever cada passo dado da sequência de pulso (**1**)**,** como também no tratamento de relaxação magnética nuclear (**2**).

2 Identificação de Estados.

2.1 Estado Puro.

Quando nós temos um estado perfeitamente conhecido, como por exemplo seus números quânticos (n, l, j, m_l), intensidade I ou freqüência v, este é conhecido como um *estado puro*, o qual pode ser estudado a sua evolução temporal e a predição dos resultados de várias medidas sobre este. Porém, na prática o estado de um sistema as vezes não é bem determinado (**3**). Um exemplo ilustrativo disto é o tratamento de um feixe de luz vindo de uma fornalha, o qual pode conter luz circularmente polarizada como linearmente polarizada (**4**). Neste caso, este é um sistema que tem o mínimo de informação ou informação incompleta, este é uma *mistura de estado*, o qual não pode ser confundido com uma superposição de estado. Podemos aplicar sobre este uma ferramenta matemática, a *Matriz de Densidade*, a qual facilita a aplicação simultânea dos postulados da Mecânica Quântica e os resultados do cálculo da probabilidade. Sendo que a matriz de densidade atua no espaço de estado do sistema dando a probabilidade deste.

2.2 Mistura de Estados

Quando não dispomos da informação completa sobre um sistema recorremos ao conceito de probabilidade. Por exemplo, um sistema em equilíbrio termodinâmico a uma temperatura T apresenta uma probabilidade proporcional a $e^{-E_n/kT}$ de se encontrar em um estado de energia E_n. De uma forma mais geral, a informação incompleta de um sistema é descrita em mecânica quântica do seguinte modo: o estado deste sistema pode ser o estado $|\Psi_1\rangle$ com probabilidade p_1 ou o estado $|\Psi_2\rangle$ com probabilidade p_2, etc... Obviamente:

$$p_1 + p_2 + ... = \sum_k p_k = 1 (1)$$

Neste caso, dizemos que estamos lidando com uma mistura estatística de estados $|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle, ...$ com probabilidades $p_1, p_2, ...$ É importante notar que um sistema descrito por uma mistura estatística de estados, com probabilidade p_k de um vetor de estado ser $|\Psi_k\rangle$, não deve ser confundido com um sistema cujo estado $|\Psi\rangle$ é uma superposição linear de estados:

$$|\Psi\rangle = \sum_k c_k |\Psi_k\rangle$$

onde se pode afirmar que o sistema tem probabilidade $|c_k|^2$ de se encontrar no estado $|\Psi_k\rangle$.

3 Operador de Densidade

Existe em princípio, um operador para cada informação que se deseja sobre o sistema como, por exemplo, os operadores que fornecem a energia, chamados de

operadores Hamiltonianos que são denotados pelo símbolo *H*. Mas também há operadores que nos informa a respeito da probabilidade de adquirir os resultados desejados extraídos do espaço de estado qualquer.

Para o caso especial de um estado puro, onde a princípio toda informação necessária sobre este é completamente conhecida, o operador de densidade $\rho(t)$ é definido:

$$\rho(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| \qquad [1]$$

e para os casos mais experimentais (reais), onde as circunstâncias de operacionalidade influenciam a forma do operador de densidade é:

$$\rho = \sum_i P_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \qquad [2]$$

onde $|\Psi_i\rangle$ é um conjunto completo de um estado quântico ortonormal de algum estado, e nós temos uma distribuição estatística deste estado ortonormal governado pela probabilidade P_i de achar $|\Psi_i\rangle$ num ensemble de estado. Sendo que a probabilidade é de 0 a 1, e $\sum_i P_i = 1$. Note que o operador de densidade atua sobre um membro do ensemble $|\Psi_i\rangle$ para produzir a probabilidade de achar o sistema em $|\Psi_i\rangle$,

$$\rho|\Psi_i\rangle = \sum_i P_i |\Psi_i\rangle \underbrace{\langle\Psi_i|\Psi_i\rangle}_{1}$$

$$\rho|\Psi_i\rangle = P_i |\Psi_i\rangle \qquad [3]$$

se todos os membros do ensemble estão no mesmo estado $|\Psi_k\rangle$, dizemos então, o operador de densidade se reduz a

$$\rho = |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \qquad [4]$$

e o sistema é dito um estado puro com $P_k = 1$. Esta é a forma irreduzível do operador de densidade, ou operador irredutível, ou seja, a forma mais compacta que o operador de densidade possa assumir.

O operador de densidade também pode ser expandido na forma de uma superposição de estado.

$$\rho = p|\alpha\rangle\langle\alpha| + p|\beta\rangle\langle\beta| \qquad [5]$$

4 Matriz de Densidade

4.1 definição

Freqüentemente temos de lidar com situações em que o vetor de estado do sistema não é conhecido, mas apenas um conjunto possível de vetores $\{|\Psi_i\rangle\}$, que ocorrem com probabilidades $\{p_i\}$. O conjunto $\{p_i, |\Psi_i\rangle\}$ é chamado de ensemble estatístico. A ferramenta matemática adequada para tratar desses casos é a matriz de densidade, ρ, definida como:

$$\rho \equiv \sum_i p_i \langle\Psi_i|\Psi_i\rangle$$

onde $p_i > 0$ e $\sum_i p_i = 1$.

4.2 Operador densidade e Matriz de densidade

O operador de densidade é representado na base $\{|u_n\rangle\}$ por uma matriz chamada de Matriz de Densidade, cujo elementos são:

$$\rho_{mn}(t) = \langle u_m | \rho(t) | u_n \rangle = \overline{c_m^*(t) c_n(t)} \qquad [6]$$

ou

$$\rho_{mn}(t) = \langle u_m \| \Psi \rangle \langle \Psi \| u_n \rangle = \overline{c_m^*(t) c_n(t)}$$

onde $\overline{c_m^*(t) c_n(t)}$ é uma média sobre todo o sistema. A média nos garante que os coeficientes são dependentes temporais. O que pode ser adquiridos muitas vezes, gerando uma média. E como qualquer outro sistema físico, este evolui no tempo. Sendo que a evolução temporal do operador $\rho(t)$ pode ser deduzida a partir da equação de Schrödinger

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = \frac{d}{dt}\left(| \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \right) \qquad [7]$$

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = \left(\frac{d}{dt} | \Psi_i \rangle \right) \langle \Psi_i | + | \Psi_i \rangle \left(\frac{d}{dt} \langle \Psi_i | \right)$$

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = \frac{1}{i\hbar} H(t) \underbrace{| \Psi(t) \rangle \langle \Psi(t) |}_{\rho(t)} - \underbrace{| \Psi(t) \rangle \langle \Psi(t) |}_{\rho(t)} H(t)$$

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = \frac{1}{i\hbar} \left(H(t)\rho(t) - \rho(t)H(t) \right)$$

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = \frac{1}{i\hbar} \left[H(t), \rho(t) \right]$$

$$i\hbar \frac{d}{dt}\rho(t) = \left[H(t), \rho(t) \right] \qquad [8]$$

Esta é a evolução temporal do operador de densidade, conhecida como equação de Liouville-Von Neumann. Se o Hamiltoniano não varia no tempo, a sua solução é

$$\frac{d}{dt} U(t) = -i \frac{\mathrm{H}}{\hbar} U(t) \qquad [9]$$

$$\int_{U_0}^{U} \frac{d}{U} U(t) = -i \frac{\mathrm{H}}{\hbar} \int_0^t dt$$

$$\ln \; U(t)\,|_{U_0}^{U} = -i\frac{\mathrm{H}}{\hbar}t$$

$$U(t) = U_0 e^{-i(\mathrm{H}/\hbar)t} \qquad [10]$$

considerando $U_0 = 1$

$$U(t) = e^{-i(\mathrm{H}/\hbar)t} \qquad [11]$$

este é o *operador de evolução* associado a matriz de densidade

$$\rho(t) = e^{-(i/\hbar)Ht}\rho(0)e^{+(i/\hbar)Ht} \qquad [12]$$

ou da forma compacta

$$\rho(t) = U_H(t)\rho(0)U_H^{-1}(t) \qquad [13]$$

Se agora temos um ket $|\Psi\rangle$ que é um autovetor de *H*.

$$H|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle \qquad [14]$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}\rho(t) = 0 \qquad [14]$$

$$\frac{d}{dt}\rho_{nm}(t) = \frac{d}{dt}\left(|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|\right) \qquad [15]$$

$$\frac{d}{dt}\rho_{nm}(t) = \frac{1}{i\hbar}H(t)\underbrace{|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|}_{\rho(t)} - \underbrace{|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|}_{\rho(t)}H(t)$$

$$\frac{d}{dt}\rho_{nm}(t) = \frac{1}{i\hbar}\left(E_n\rho_{nm} - \rho_{nm}E_n\right)$$

$$\frac{d}{dt}\rho_{nm}(t) = \frac{1}{i\hbar}\left(E_n - E_m\right)\rho_{nm}$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}\rho_{nm}(t) = \left(E_n - E_m\right)\rho_{nm} \qquad [16]$$

4.3 Propriedades importantes de Matriz de densidade

1. A matriz de densidade é um operador positivo, ou seja, possui autovalores reais não-negativos. De fato, para qualquer $|\varphi\rangle$,

$$\langle\varphi|\rho|\varphi\rangle = \sum_i p_i \langle\varphi|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\varphi\rangle = \sum_i p_i \left|\langle\varphi|\Psi_i\rangle\right|^2 \geq 0$$

2. O traço de ρ é igual a 1:

$$Tr(\rho) = \sum_i p_i Tr\left(|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\right) = \sum_i p_i = 1$$

3. O estado será puro se e somente se $Tr(\rho^2) = 1$

$$\rho^2 = \sum_i \sum_j p_i p_j |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i||\Psi_j\rangle\langle\Psi_j| = \ldots$$
$$= \sum_i \sum_j p_i p_j \delta_{ij} |\Psi_i\rangle\langle\Psi_j| = \sum_i p_i^2 \leq 1$$

a igualdade será satisfeita se somente se $p_i = 0$, exceto para um índice i_0 tal que $p_{i_0} = 1$.

5 Matriz de Densidade Truncada

$$\rho(0) = \frac{\exp(-OpH_i)}{Tr\{\exp(-OpH_j)\}}$$

$$\rho(0) = \frac{(1 + OpH_i)}{Tr\{\mathbf{1}\}}$$

onde $Tr\{\mathbf{1}\} = (2I+1)^N$ e a matriz de densidade para um único spin é

$$\rho(0) = \frac{(1 + OpH_i)}{(2I+1)^N}$$

já para dois ou mais spins

$$\rho(0) = \frac{(1 + OpH_i)}{\sum_i^N (2I+1)^N}$$

6 Expansão da Matriz de Densidade

6.1 A evolução temporal

Tanto a matriz de densidade quanto o Hamiltoniano estão relacionadas através da equação de von Neumann. Se $\mathrm{H}(t)$ e $\rho(t)$ comutam entre si $[H(t), \rho(t)] = 0$, a matriz de densidade não se altera ao longo do tempo. Caso eles não comutem entre si e H seja independente do tempo ($\partial \mathrm{H}/\partial t = 0$), a solução formal da equação de von Neumann é dada por:

$$\rho(t) = e^{i\mathrm{H}t} \rho(0) e^{-i\mathrm{H}t}$$

onde o operador U(t)

$$U(t) = e^{-iHt}$$

Esta solução pode ser confirmada inserindo na equação de von Neumann (use a regra do produto para a derivada, sem mudar a ordem dos operadores) o qual “força” da matriz de densidade a evoluir no tempo de acordo com a equação, é denominado propagador.

No caso em que ocorrem evoluções sob Hamiltonianas distintas em intervalos de tempos diferentes, podemos calcular facilmente a evolução temporal do operador $\rho(t)$ da seguinte forma:

$$\rho(t) = \underbrace{e^{i\mathrm{H}_n t_n} \ldots \left\{ \underbrace{e^{i\mathrm{H}_3 t_3} \left[\underbrace{e^{i\mathrm{H}_2 t_2} \left(\underbrace{e^{i\mathrm{H}_1 t_1} \rho(0) e^{-i\mathrm{H}_1 t_1}}_{evento\ 1} \right) e^{-i\mathrm{H}_2 t_2}}_{evento\ 2} \right] e^{-i\mathrm{H}_3 t_3}}_{evento\ 3} \right\} \ldots e^{-i\mathrm{H}_n t_n}}_{n-e'simo\ evento}$$

7 Matriz de densidade e a RMN

7.1 Matriz de Equilíbrio

Considerando um sistema de spin ½ colocado em um campo magnético. A um tempo t_0 o sistema está em equilíbrio e neste caso o operador de densidade é dado nas bases $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ pela distribuição de Boltzmann(3-5).

$$\rho_{eq} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\left(e^{\frac{E_{|+\rangle}}{KT}}\right) & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}\left(e^{\frac{E_{|-\rangle}}{KT}}\right) \end{pmatrix} \qquad [17]$$

onde

$$E_{|+\rangle} = -\hbar\gamma_I B_0 \text{ e } E_{|-\rangle} = \hbar\gamma_I B_0$$

sendo $E|+\rangle$ e $E|-\rangle$ a energia Zeeman do sistema de spin considerado. Substituindo em [17] temos,

$$\rho_{eq} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\left(e^{-\frac{\hbar\gamma_I B_0}{KT}}\right) & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}\left(e^{\frac{\hbar\gamma_I B_0}{KT}}\right) \end{pmatrix} \qquad [18]$$

à temperatura ambiente e a um forte campo magnético a energia $kT >> \hbar\gamma_I B_0$ e logo,

$$e^{\frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}} \approx 1 + \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT} \;;\; e^{-\frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}} \approx 1 - \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}$$

por exemplo, a 298 kelvin (K) $kT \cong 4x10^{-21}$ joules (J) e a 100 MHz a energia de transição do spin para prótons é $E = \hbar\gamma_I B_0 = 6x10^{-26} J.$ a razão E/kT é acima de 10^{-5}. Usando a definição da função exponencial $e^x = 1 + x + x^2/2! + ...$, cada termo exponencial $e^{-\hbar\gamma_I B_0/kT}$ é bem aproximadamente de $1 - (\hbar\gamma_I B_0/kT)$.

$$\rho_{eq} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\hbar\gamma_I B_0}{KT}\right) & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\hbar\gamma_I B_0}{KT}\right) \end{pmatrix}$$

como podemos ver, a matriz de densidade é diagonal para o tempo $t_0 = 0$.

A primeira descrição de um pulso de RMN nos mostra que a matriz de densidade inicia com um excesso de magnetização ao longo do eixo z em função do sistema de spin estar mergulhado num campo magnético B_0 do espectrômetro.

$$\rho_{eq} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}\underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}}_{I_z} \qquad [19]$$

$$\rho_{eq} = \frac{1}{2}\mathbf{1} + \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT} I_Z \qquad [20]$$

onde **1** é o operador unitário, representado pela matriz unitária, é invariante para qualquer transformação, somente o segundo termo da matriz de densidade é de interesse para a RMN. Logo temos

$$\rho_{eq} = \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}\sigma_Z \qquad [21]$$

onde σ_z é a matriz de Pauli, da mesma forma podemos associar os operadores I_x e I_y com os observáveis σ_x e σ_y. Os operadores σ_x e σ_y são representados na base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ e } \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

8 Aplicação da Matriz de densidade em RMN

8.1 Pulso 90^{o}_{-x}

Neste caso passaremos a chamar a matriz de densidade $\rho_{eq} = \rho(0)$; e somente com o termo de interesse. Obtendo assim uma matriz de densidade parcial. E esta traduz o Hamiltoniano de efeito Zeeman

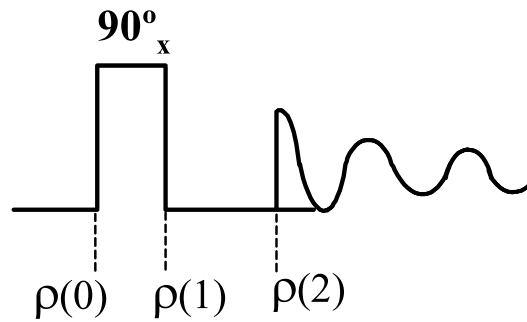
$$\rho(0) = \frac{1}{2}\frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}\sigma_Z \qquad [22]$$

e para calcular o efeito do pulso de r.f., é necessário a introdução da matriz de rotação. Na descrição específica da RMN em que os pulsos são dados nos eixos x e y, temos as seguintes matrizes.

$$U_{(\phi/2)x} = \begin{pmatrix} \cos(\phi/2) & -isen(\phi/2) \\ -isen(\phi/2) & \cos(\phi/2) \end{pmatrix} \qquad [23]$$

$$U_{(\phi/2)y} = \begin{pmatrix} \cos(\phi/2) & -sen(\phi/2) \\ sen(\phi/2) & \cos(\phi/2) \end{pmatrix} \qquad [24]$$

sendo estas Matrizes Hermitianas $U_{-(\phi/2)x} = U^{\dagger}_{-(\phi/2)x}$ e $U_{-(\phi/2)y} = U^{\dagger}_{-(\phi/2)y}$.



Figura#: ilustração do pulso de r.f.

O Hamiltoniano que descreve o pulso de 90º é dado da seguinte forma

$$H_{90^{\circ}{}_x}(t) = H_{(0)} + H_{(1)}(\phi) + H_{(2)}(t) \qquad [25]$$

Explicitando o Hamiltoniano de cada termo

$$H_{90^{\circ}{}_x}(t) = H_{Zeeman} + H_{r.f.}(\phi) + H_{relax.}(t)$$

Nos mostra que cada termo do hamiltoniano tem uma dependência sendo que H(0) é aproximadamente uma constante, H(1) depende espacialmente e H(2) temporalmente. Para o presente exemplo a matriz [23] é utilizada,

$$U_{(\phi/2)x} = \begin{pmatrix} \cos(\phi/2) & -isen(\phi/2) \\ -isen(\phi/2) & \cos(\phi/2) \end{pmatrix}$$

e o cálculo é realizado da seguinte maneira

$$\rho(1) = U_{-(\pi/2)x}\,\rho(0)U^{-1}_{-(\pi/2)} \qquad [26]$$

substituindo o valor do pulso na matriz de rotação [23], temos

$$U_{-(\pi/2)x} = \begin{pmatrix} \cos(-\pi/4) & -i\,\mathrm{sen}(-\pi/4) \\ -i\,\mathrm{sen}(-\pi/4) & \cos(-\pi/4) \end{pmatrix}$$

$$U_{-(\pi/2)x} = 2^{-1/2}\begin{pmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{pmatrix} \qquad [27]$$

$$\mathrm{U}^{-1}{}_{-(\pi/2)\mathrm{x}} = \mathrm{U}^{\dagger}{}_{-(\pi/2)\mathrm{x}} \qquad [28]$$

E aplicando na matriz inicial $\rho(0)$

$$\rho(1) = \frac{\hbar\gamma_I B_0}{4}\begin{pmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & -i \\ -i & 1 \end{pmatrix}$$

$$\rho(1) = \frac{\hbar\gamma_I B_0}{2}\begin{pmatrix} 1 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar\gamma_I B_0}{2}\sigma_y$$

$$\rho(1) = \frac{\hbar\gamma_I B_0}{2}\sigma_y \qquad [29]$$

$$\rho(1) = \frac{1}{2}\frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}\sigma_y$$

Determinamos a matriz depois do pulso de 90º $\rho(1)$ e a sua evolução da matriz $\rho(2)$, utilizando do operador de evolução descrito pela equação [11],

$$\rho(2) = U(t)\rho(1)U^{-1}(t)$$

$$\rho(2) = e^{-(i/\hbar)Ht}\rho(1)e^{+(i/\hbar)Ht}$$

$$\rho(2) = \frac{p}{2}\begin{pmatrix} e^{i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{-i\omega t/2} & 0 \\ 0 & e^{i\omega t/2} \end{pmatrix}$$

$$\rho(2) = \frac{p}{2}\begin{pmatrix} 0 & e^{-i\omega t/2} \\ e^{i\omega t/2} & 0 \end{pmatrix} \qquad [30]$$

onde $p = \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}$. Como trabalhamos no sistema de referência (rotating frame) que está rodando sobre o eixo z a uma freqüência $\Omega \quad rad \cdot s^{-1}$, o qual é aproximadamente igual ao sinal de referencia de r.f., $\omega \quad rad \cdot s^{-1}$, logo podemos expressar $\rho(2)$ nesta referencia e para fazermos isso precisamos da matriz de rotação $D_\Omega(t)$,

$$D_\Omega(t) = \begin{pmatrix} e^{-(i\Omega)t/2} & 0 \\ 0 & e^{(i\Omega)t/2} \end{pmatrix} \qquad [31]$$

então se deixarmos $\rho^r(t)$ representar $\rho(2)(= \rho(t))$ nos eixo de coordenadas, logo temos

$$\rho^r(t) = D_\Omega(t)\rho(t)D_\Omega^{-1}(t)$$

$$\rho^r(t) = \frac{p}{2}\begin{pmatrix} e^{-(i\Omega)t/2} & 0 \\ 0 & e^{(i\Omega)t/2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & -ie^{i\omega t} \\ ie^{-i\omega t} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{(i\Omega)t/2} & 0 \\ 0 & e^{-(i\Omega)t/2} \end{pmatrix}$$

$$\rho^r(t) = \frac{p}{2}\begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t} \\ ie^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix} \qquad [32]$$

em resumo, a matriz de densidade dependente do tempo para um spin (*I*= ½) seguido de um pulso de 90^{o}_{-x} no eixo de coordenadas girante é dado por:

$$\rho^r(t) = D_\Omega(t)U_H\rho(0)U_H^{-1}D_\Omega^{-1}(t)$$

$$\rho^r(t) = e^{-i\Omega I_z t} e^{-i\omega I_z t} \rho(0) e^{i\omega I_z t} e^{-i\Omega I_z t}$$

$$\rho^r(t) = \frac{p}{2}\begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t} \\ ie^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix} \qquad [33]$$

Tendo realizado todos os passos a partir da matriz de densidade, agora podemos escrever o Hamiltoniano deste experimento.

$$H_{90^\circ_x}(t) = \frac{1}{2}\frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT} + \frac{1}{2}\frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}\sigma_y + \frac{1}{2}\frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}\begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t} \\ e^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix}$$

$$H_{90^\circ_x}(t) = \frac{1}{2}\frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}\left\{1 + \sigma_y + \begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t} \\ e^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix}\right\}$$

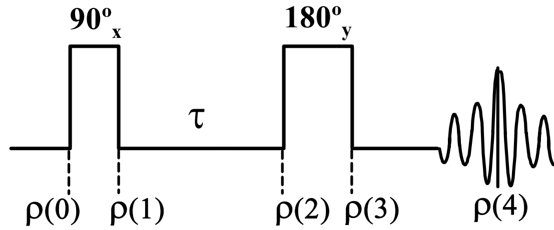
$$H_{90^\circ_x}(t) = \frac{1}{2}\frac{\hbar\gamma_I}{kT}\left\{B_0 + B_1\sigma_y + \begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t} \\ e^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix}\right\}$$

$$H_{90^\circ_x}(t)\left|\Psi\right\rangle = \frac{1}{2}\frac{\hbar\gamma_I}{kT}\left\{B_0 + B_1\sigma_y + \begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t} \\ e^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix}\right\}\left|\Psi\right\rangle \qquad [34]$$

e o seu valor esperado é

$$\left\langle\Psi\right|H_{90^\circ_x}\left|\Psi\right\rangle = Tr H_{90^\circ_x}\rho \qquad [35]$$

8.2 Seqüência Spin-Echo



$$\rho(1)=\frac{ip}{2}\begin{pmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{pmatrix}=\frac{p}{2}\sigma_y \text{ , onde } p=\frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}$$

$$\rho^r(2)=\frac{p}{2}\begin{pmatrix}0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t}\\ ie^{i(\Omega-\omega)t} & 0\end{pmatrix}$$

mas como $\rho(3)$ envolve um pulso de $180^o{}_y$ temos que sanduichar $\rho(3)$

$$\rho(3)=U_{180^o x}\rho(2)U^\dagger_{180^o x}$$

$$\rho(3)=\frac{1p}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ -1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & e^{-i(\Omega-\omega)t}\\ e^{-i(\Omega-\omega)t} & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{pmatrix}$$

$$\rho(3)=\frac{p}{2}\begin{pmatrix}0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t}\\ ie^{-i(\Omega-\omega)t} & 0\end{pmatrix}$$

$$\rho(4)=U_H\,\rho(3)U^\dagger_{\mathrm{H}}$$

$$\rho(4)=\frac{p}{2}\begin{pmatrix}e^{-i(\Omega-\omega)t/2} & 0\\ 0 & e^{i(\Omega-\omega)t}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & -ie^{i(\Omega-\omega)t}\\ ie^{-i(\Omega-\omega)t} & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}e^{i(\Omega-\omega)t/2} & 0\\ 0 & e^{-i(\Omega-\omega)t}\end{pmatrix}$$

$$\rho(4)=\frac{ip}{2}\begin{pmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{pmatrix}=\frac{p}{2}\sigma_y$$

$$\rho(4)=\frac{p}{2}\sigma_y=\rho(1)$$

$$H_{spin-echo}(t)=\frac{1}{2}\frac{\hbar\gamma_I}{kT}\left\{B_0+B_{1x}\sigma_y+\begin{pmatrix}0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t}\\ e^{i(\Omega-\omega)t} & 0\end{pmatrix}+B_{1y}\sigma_y\right\}$$

8.3 Echo Sólido

Temos agora um acoplamento dipolar entre spins e perguntamos como estes evoluem no tempo, particularmente a resposta está de acordo com o pulso aplicado. Utilizaremos aqui a representação de matriz de densidade para esta resposta.

Considere um estado triplete de dois spins homunecleares, a representação matricial do Hamiltoniano é, $H = -\gamma\hbar B_0 I_z + H_D^t$, onde "$t$" indica "*truncado*"

$$H = \begin{pmatrix} -\hbar\omega + \hbar K/4 & 0 & 0 \\ 0 & -\hbar K/2 & 0 \\ 0 & 0 & +\hbar\omega + \hbar K/4 \end{pmatrix}$$

onde $K = \hbar\omega_D(1 - 3\cos^2\theta)$ e $\omega_D = \dfrac{\gamma_I\gamma_S\hbar}{r^3}$, o operador unitário de evolução é

$$U_H = \begin{pmatrix} \exp(i(\omega - K/4)kT) & 0 & 0 \\ 0 & \exp(i(K/2)kT) & 0 \\ 0 & 0 & \exp(-i(\omega + K/4)kT) \end{pmatrix}$$

a matriz de densidade no t=0 neste caso será

$$\rho(0) = \frac{1}{3}\begin{pmatrix} \exp((\hbar\omega - \hbar K/4)kT) & 0 & 0 \\ 0 & \exp((\hbar K/2)kT) & 0 \\ 0 & 0 & \exp(-i(\hbar\omega - \hbar K/4)kT) \end{pmatrix}$$

desde $(\hbar\omega - \hbar K/4) << kT$, nós podemos expandir a exponencial e aproximar:

$$\rho(0) \approx \frac{1}{3}\begin{pmatrix} 1 + ((\hbar\omega - \hbar K/4)kT) & 0 & 0 \\ 0 & 1 + ((\hbar K/2)kT) & 0 \\ 0 & 0 & 1 - ((\hbar\omega - \hbar K/4)kT) \end{pmatrix}$$

$$\rho(0) = \frac{1}{3} + \frac{\hbar\omega}{3kT} I_z + \frac{\hbar K}{2kT} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & +2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

o primeiro termo é independente do tempo, ou seja, é uma constante. O terceiro termo pode se relacionar com o segundo da forma que

$$\rho(0) = \frac{\hbar\omega}{3kT} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{P}{3} I_z$$

onde $p = \hbar\omega / kT$. O operador para o pulso $\pi / 2$ sobre os eixos –*x* e +*y* são

$$U_{-(\pi/2)x} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & +i\sqrt{2} & -1 \\ +i\sqrt{2} & 0 & +i\sqrt{2} \\ -1 & +i\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix}$$

e

$$U_{(\pi/2)y} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 1 & -\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix}$$

agora evoluindo $\rho(0) \rightarrow \rho(1)$, seguimos como mostra a Figura #.

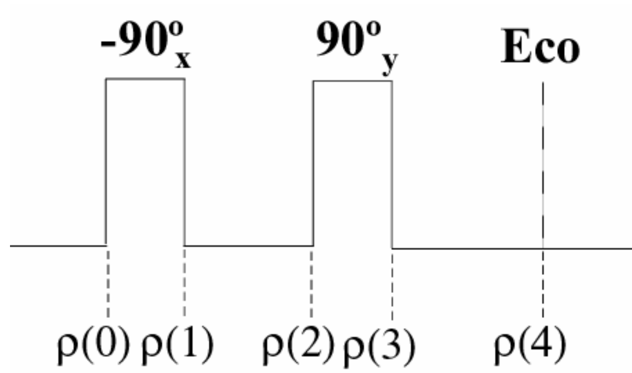


Figura #: seqüência de pulso eco sólido.

$$\rho(1)=\frac{p}{12}\begin{pmatrix}1 & +i\sqrt{2} & -1\\ +i\sqrt{2} & 0 & +i\sqrt{2}\\ -1 & +i\sqrt{2} & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & -i\sqrt{2} & -1\\ -i\sqrt{2} & 0 & -i\sqrt{2}\\ -1 & -i\sqrt{2} & 1\end{pmatrix}$$

que se reduz a

$$\rho(1)=i\frac{p\sqrt{2}}{12}\begin{pmatrix}0 & -1 & 0\\ +1 & 0 & -1\\ -1 & +1 & 0\end{pmatrix}=+\frac{p}{3}I_y$$

$$\rho(1)=+\frac{p}{3}I_y$$

agora nós retornamos ao operador evolução nas coordenadas girantes a uma freqüência ω, nós temos.

$$U_H=\begin{pmatrix}e^{-iKt/4} & 0 & 0\\ 0 & e^{iKt/2} & 0\\ 0 & 0 & e^{-iKt/4}\end{pmatrix}=U_H^{-1}$$

a matriz de densidade a um tempo t depois do primeiro pulso,

$$U_H = \begin{pmatrix} e^{-iKt/4} & 0 & 0 \\ 0 & e^{iKt/2} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-iKt/4} \end{pmatrix} = U_H^{-1}$$

$$\rho(2) = \frac{ip\sqrt{2}}{6}\begin{pmatrix} e^{-iKt/4} & 0 & 0 \\ 0 & e^{iKt/2} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-iKt/4} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{iKt/4} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-iKt/2} & 0 \\ 0 & 0 & e^{iKt/4} \end{pmatrix}$$

o qual se reduz a

$$\rho(2) = \frac{ip\sqrt{2}}{6}\begin{pmatrix} 0 & -e^{-i3Kt/4} & 0 \\ e^{i3Kt/4} & 0 & -e^{i3Kt/4} \\ 0 & e^{-i3Kt/4} & 0 \end{pmatrix}$$

a transformação de $\rho(2) \rightarrow \rho(3)$ deve ser feita por um segundo pulso de $\pi/2$, mas agora com fase em y, e a sua evolução é

$$\rho(3) = \frac{ip\sqrt{2}}{24}\begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 1 & -\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & -e^{-i3Kt/4} & 0 \\ e^{i3Kt/4} & 0 & -e^{i3Kt/4} \\ 0 & e^{-i3Kt/4} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} \\ 1 & \sqrt{2} & 1 \end{pmatrix}$$

$$\rho(3) = \frac{ip\sqrt{2}}{24}\begin{pmatrix} 0 & -4e^{-i3Kt/4} & 0 \\ 4e^{i3Kt/4} & 0 & -4e^{i3Kt/4} \\ 0 & 4e^{-i3Kt/4} & 0 \end{pmatrix}$$

agora depois da evolução da seqüência de pulso podemos ver a matriz de densidade do Eco $\rho(4)$:

$$\rho(4)=\frac{ip\sqrt{2}}{6}\begin{pmatrix} e^{-iKt/4} & 0 & 0 \\ 0 & e^{iKt/2} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-iKt/4} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & -e^{-i3Kt/4} & 0 \\ e^{i3Kt/4} & 0 & -e^{i3Kt/4} \\ 0 & e^{-i3Kt/4} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{iKt/4} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-iKt/2} & 0 \\ 0 & 0 & e^{iKt/4} \end{pmatrix}$$

$$\rho(4)=\frac{ip\sqrt{2}}{6}\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ e^{i3Kt/4} & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}=+\frac{p}{3}I_y=\rho(1)$$

$$\rho(4)=\rho(1)$$

então nós temo um eco, como podemos ver que $\rho(4)=\rho(1)$ são iguais e isso significa que ao final da seqüência pulso conseguimos o mesmo estado inicial $\rho(1)$. Note que se o segundo pulso tem sido π_y, como para um spin eco de Hahn, nós temos

$$U_{(\pi)y}=\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}=U^{-1}_{(\pi)y}$$

tendo que

$$\rho(3)=\frac{ip\sqrt{2}}{6}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & -e^{-i3Kt/4} & 0 \\ e^{i3Kt/4} & 0 & -e^{i3Kt/4} \\ 0 & e^{-i3Kt/4} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

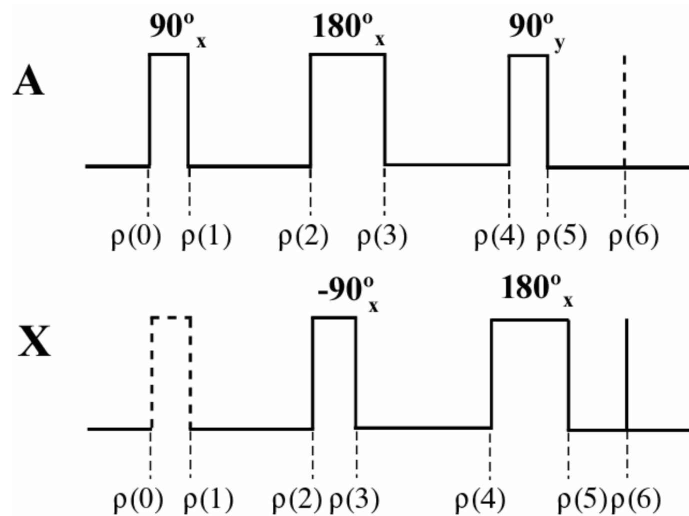
$$\rho(3)=\frac{ip\sqrt{2}}{6}\begin{pmatrix} 0 & e^{-i3Kt/4} & 0 \\ -e^{i3Kt/4} & 0 & e^{i3Kt/4} \\ 0 & -e^{-i3Kt/4} & 0 \end{pmatrix}=-\rho(2)$$

tal pulso de π_y inverte o sinal de ρ, mas não altera a sua evolução, isso não produz um eco. Isto porque o pulso (não-seletivo) de π_y inverte as fases (como um eco de Hahn) e

inverte o campo local casado por eles. Nós temos um inversão tôo may,que não é um eco neste caso, somente para um pulso de $\pi/2$. Um para heteronuclear não terá este problema se somente um spin é invertido**(2)**.

11 Tratamento de Distortionless Enhanced Polarization Transfer – DEPT.

Nesta representação temos:



$$H = \frac{h}{2}\begin{pmatrix} -f_A - f_X + J/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -f_A + f_X - J/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +f_A - f_X _ J/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +f_A + f_X + J/2 \end{pmatrix}$$

se nós escrevermos

$$f_A = 4 f_X$$

que é um fato empírico aproximado

$$p = hf_X / 4kT$$

então

$$\rho(0) \approx \begin{pmatrix} 5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -5 \end{pmatrix}$$

$$U_H = \exp\left[(i/\hbar)Ht\right] = \exp\left[(2\pi i)(H/h)t\right]$$

isto deixa

$$U_H = \begin{pmatrix} e^{-2\pi iJt/4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{+2\pi iJt/4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{+2\pi iJt/4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-2\pi iJt/4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\theta} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{+i\theta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{+i\theta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\theta} \end{pmatrix}$$

onde podemos escrever

$$\theta = 2\pi Jt / 4 \qquad \text{(B)}$$

a população inicial pode ser achada usando

$$A_z = \frac{1}{2}\sigma_z \otimes \sigma_0$$

$$A_0 = Tr\rho(0)A_z 8p \qquad\qquad X_0 = Tr\rho(0)X_z = 2p$$

deixe-nos agora o sistema AX a uma seqüência de pulso que será deixada DEPT. a seqüência na freqüência de ressonância de ambos A e X aparecem como na Figura #. O valor de θ é definido na equação (B). Usando a Tabela 1

$$\rho(0) = p\begin{pmatrix} 5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -5 \end{pmatrix}$$

$$\left\langle \overline{A}_z \right\rangle = 8p = A_0 \quad \left\langle \overline{X}_z \right\rangle = 2p = X_0$$

$$\left\langle \overline{A}_+ \right\rangle = 0 = \left\langle \overline{X}_+ \right\rangle$$

$$\rho(1) = p\begin{pmatrix} 1 & 0 & -4i & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -4i \\ 4i & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 4i & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\left\langle \overline{A}_z \right\rangle = 0 \quad \left\langle \overline{X}_z \right\rangle = X_0$$

$$\left\langle \overline{A}_+ \right\rangle = iA_0 \quad \left\langle \overline{X}_+ \right\rangle = 0$$

$$\rho(2) = p\begin{pmatrix} 1 & 0 & -4 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -4 \\ 4 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 4 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\left\langle \overline{A}_z \right\rangle = 0 \quad \left\langle \overline{X}_z \right\rangle = X_0$$

$$\left\langle \overline{A}_+ \right\rangle = 0 \quad \left\langle \overline{X}_+ \right\rangle = 0$$

$$\rho(3) = p\begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & -4i \\ 0 & -1 & -4i & 0 \\ 0 & -4i & 1 & -i \\ -4i & 4 & i & 0 \end{pmatrix}$$

$\langle \overline{A}_z \rangle = 0 = \langle \overline{X}_z \rangle$

$\langle \overline{A}_+ \rangle = 0 \;\; \langle \overline{X}_+ \rangle \times iX_0$

$$\rho(4) = p\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 4i \\ -1 & 0 & -4i & 0 \\ 0 & 4i & 0 & 1 \\ -4i & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$\langle \overline{A}_z \rangle = 0 = \langle \overline{X}_z \rangle$

$\langle \overline{A}_+ \rangle = 0 = \langle \overline{X}_+ \rangle$

$$\rho(5) = p\begin{pmatrix} 0 & 4i & 0 & -1 \\ -4i & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -4i \\ -1 & 0 & 4i & 0 \end{pmatrix}$$

$\langle \overline{A}_z \rangle = 0 = \langle \overline{X}_z \rangle$

$\langle \overline{A}_+ \rangle = 0 = \langle \overline{X}_+ \rangle$

$$\rho(6) = p\begin{pmatrix} 0 & 4 & 0 & -1 \\ 4 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -4 \\ -1 & 0 & 4 & 0 \end{pmatrix}$$

$\langle \overline{A}_z \rangle = 0 = \langle \overline{X}_z \rangle$

$\langle \overline{A}_{+} \rangle = 0 \ \ \langle \overline{X}_{+} \rangle = 8p = A_0$

indicando uma transferência de polarização do sistema A para o sistema X.

13 INADEQUATE-2D: Coerência de duplo quantum.

Nesta seção analisaremos o comportamento de um sistema AX homonuclear de spins acoplados em equilíbrio térmico sob a ação da seqüência de pulsos INADEQUATE-2D. Esta seqüência de pulso pode ser vista no livro do Victor Gil página 714.

4 $\beta_A\beta_X$ — $h(\omega_A+\omega_X+J\pi/4\pi)$

3 $\beta_A\alpha_X$ — $h(\omega_A-\omega_X-J\pi/4\pi)$

2 $\alpha_A\beta_X$ — $h(-\omega_A+\omega_X-J\pi/4\pi)$

1 $\alpha_A\alpha_X$ — $-h(\omega_A+\omega_X-J\pi/4\pi)$

Figura JJ

$$R^{-1}_{(\pi/2)x} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & -i & -i & -1 \\ -i & 1 & -1 & -i \\ -i & -1 & 1 & -i \\ -1 & -i & -i & 1 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad R_{(\pi/2)x} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & i & i & -1 \\ i & 1 & -1 & i \\ i & -1 & 1 & i \\ -1 & i & i & 1 \end{pmatrix}$$

$$R^{-1}_{(\pi)y} = R_{(\pi)y} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$R^{-1}_{(\pi/2)y} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad R_{(\pi/2)y} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 \\ i & 1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

A matriz de densidade no equilíbrio térmico é

$$\rho(0) = \frac{1}{4}\begin{pmatrix} 1+p & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1-p \end{pmatrix} = \frac{1}{4}\mathbf{1} + (p/4)\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

sendo $p = h\omega_A / 2kT$, ω_A é a freqüência de larmor do spin A, e $\omega_A / \omega_X \simeq 1$. Uma vez que todos os operadores de rotação comutam com o operador unidade **1**, esta parte da matriz de densidade não se altera durante o experimento, podendo ser omitida. Verifica-se que:

$$\rho(1) = R^{-1}_{(\pi/2)x}\rho(0)R_{(\pi/2)x} = (p/8i)\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{P}{4}\cdot F_y$$

$$\rho(2) = (p/8i)\begin{pmatrix} 0 & e^{i\omega_{12}\tau} & e^{i\omega_{13}\tau} & 0 \\ -e^{i\omega_{21}\tau} & 0 & 0 & e^{i\omega_{24}\tau} \\ -e^{i\omega_{31}\tau} & 0 & 0 & e^{i\omega_{34}\tau} \\ -0 & -e^{i\omega_{42}\tau} & -e^{i\omega_{43}\tau} & 0 \end{pmatrix}$$

$\omega_{12} = \omega_X - \pi J$, $\omega_{21} = -\omega_X + \pi J$ como mostrado na Figura JJ

14 Polarização Cruzada e o Conceito de Temperatura de Spin

Em 1973 Pines, Gibby e Waugh divulgaram um trabalho no *Journal of Chemical Physics 59*, o qual tratava em relatar o ganho de sensibilidade de um dado núcleo raro ***S*** através da transferência de polarização de um núcleo abundante ***I*** [24]. A técnica Polarização Cruzada - CP, consiste em otimizar os problemas relacionados com baixa abundância natural de núcleos raros. O efeito do CP é provocar um aumento da magnetização de núcleos raros do tipo ^{13}C em favor de núcleos abundantes, ^{1}H, facilitando (diminuindo) a relaxação spin-rede (T_1) e melhorando (aumentando) a relação sinal/ruído num fator $\gamma_H / \gamma_C \approx 4$ [1, 2, 16, 23, 33, 35-37]. Neste caso os núcleos abundantes ***I*** aproximam-se de um reservatório térmico, e a sua transferência de polarização para o núcleo raro ***S*** se dá por processo favorável, de natureza termodinâmica. Favorecendo um sistema de alta magnetização alinhada a um baixo campo magnético B_0 [1, 16]. Este contato térmico é estabelecido no chamado sistema girante de coordenadas, quando a condição de Hartmann-Hahn, $\gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C}$ é satisfeita através da aplicação de campos de r.f. para o núcleo ***I*** e ***S*** simultaneamente [38]. A Figura 15 apresenta uma demonstração hipotética deste reservatório térmico.

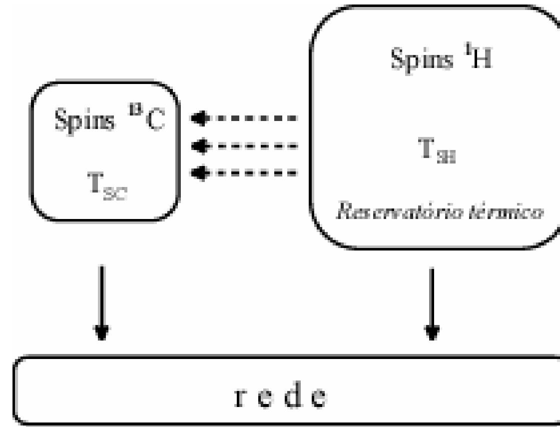


Figura 15: Representação de um reservatório térmico nuclear de prótons

Quando ambos os sistemas de spins apresentarem as mesmas freqüências angulares ω_1 (= γB_1), obtidas através do ajuste da intensidade B_1 no sistema de coordenadas girantes, a condição de Hartmann-Hahn é satisfeita, e a transferência de polarização é permitida[38]. O sistema girante de coordenadas é um sistema que gira com a freqüência de ressonância de cada núcleo em particular em torno de $\vec{B}_0$. Em tal sistema, a freqüência de precessão de Larmor γB_0 é eliminada, o que significa o desaparecimento de $\vec{B}_0$. O único campo magnético que age sobre cada spin é o campo de RF estático, neste referencial, e tem o mesmo papel de $\vec{B}_0$ no sistema de referência do laboratório. Neste caso, pode-se observar que a condição de Hartmann-Hahn significa que os dois núcleos terão a mesma freqüência de Larmor em seus respectivos sistemas girantes de coordenadas, $\omega_{1H} = \omega_{1C}$. Veja a ilustração da seqüência de pulso do processo na Figura 16.

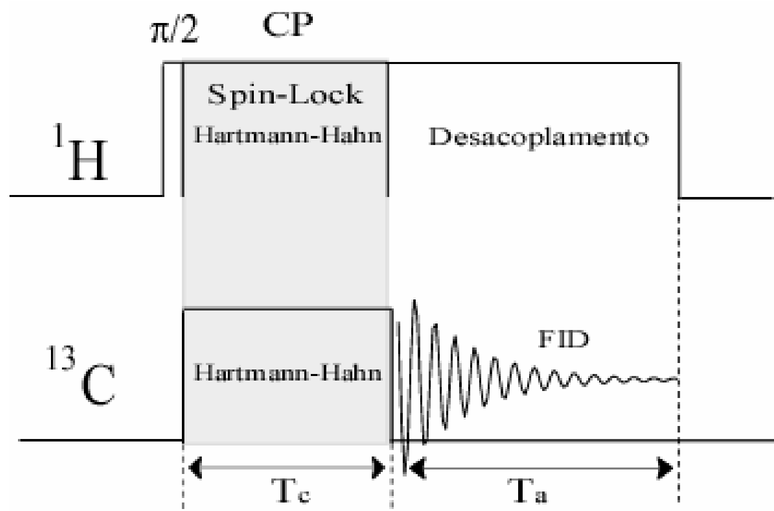


Figura 16: Sequência de pulso Polarização cruzada estabelecimento da condição de Hartmann-Hahn $\omega_{1H} = \omega_{1C}$. Tc é o tempo de contato térmico, Ta é o tempo de aquisição.

$$\rho(0) = \frac{1}{2}\frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}\sigma_Z = \frac{p_L}{2}\sigma_Z$$

onde

$$p_L = \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT_L} \text{ e } p_S = \frac{\hbar\gamma_I B_{1I}}{kT_S}$$

$$\frac{1}{T_L} = \frac{B_{1I}}{B_0}\cdot\frac{1}{T_S} \qquad [1]$$

substituindo [1] em p_L temos

$$p_L = \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT_L}\cdot\frac{B_{1I}}{B_0}\cdot\frac{1}{T_S} = p_S$$

$$p_S = \frac{\hbar\gamma_I B_{1I}}{kT_S} = \beta_S\omega_I B_{1I}$$

$$p_S = \beta_S\omega_I B_{1I}$$

$$\rho(1) = \frac{ip_S}{2}\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{p_S}{2}\sigma_y$$

$$\rho(1) = \frac{p_S}{2}\sigma_y$$

o termo $\rho(1)$ relembra que a técnica Cross Polarization depende exclusivamente das propriedades do núcleo ***I***.

e para determinar $\rho(2)$

$$\rho(2) = U_H \rho(1) U_H^{-1}$$

e mostrando que $\rho(2)$ no referencial girante $\rho^r(t)$ representa $\rho(2)(= \rho(t))$

$$\rho^r(t) = D_\Omega U_H U_\phi \rho(0) U_\phi^{-1} U_H^{-1} D_\Omega^{-1}$$

$$\rho^r(t) = \frac{p_S}{2}\begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i(\Omega-\omega)t} \\ ie^{i(\Omega-\omega)t} & 0 \end{pmatrix}$$

Referências:

(1) Cerf, C. *Concepts in Magnetic Resonance*, Vol. 9 (1) 17-41 (1997)

(2) Stejskal, E. O., Memory, J. D. *High Resolution NMR in the Solid State*. 1994, Osford Press

(3) Cohen-Tannouidji C, Diu B, Lalöe F. *Quantum Mechanics*, Vol. I. New York: John Wiley and Sons; 1977. P 898.

(4) Fano, U. *Phys. Rev*. Vol. 29, 74-93 (1957)

(5) Farrar, T. C., *Concepts in Magnetic Resonace*, Vol. 2, 1-12 (1992)

(6) Farrar, T. C., *Concepts in Magnetic Resonace*, Vol. 2, 55-61 (1992)

(7) Blum, K. *Density Matrix Theory and Applications.* Plenum Press, New York, 1981.

(8) Weiner, J., Ho, P. T. *Light-Matter Interaction: Fundamentals and Applications*, 2002.

(9) McWeeny, R. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 32, 335-369 (1960)

(10) Mehring, M. High Resolution NMR in Solids. Springer-Verlag, New York, 1983.